



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110093528 A

(43)申请公布日 2019.08.06

(21)申请号 201910420761.5

(22)申请日 2019.05.20

(71)申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路800号

(72)发明人 吕步垚 万见峰 崔书山

(74)专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 庄文莉

(51)Int.Cl.

C22C 1/08(2006.01)

C22C 22/00(2006.01)

H01F 1/03(2006.01)

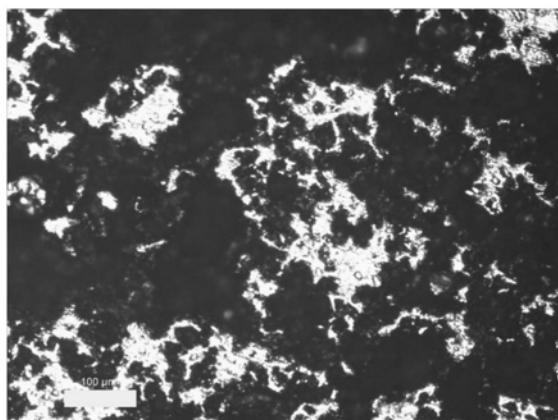
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法，包括如下步骤：S1、将Mn粉、Al粉、C粉和造孔剂混合，得到混合粉末；将所述混合粉末与酒精混合，得到均一的固液混合物；S2、将所述固液混合物置于坩埚中，在保护气氛下进行烧结，然后冷却后去除表面的氧化层，制得所述多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金。本发明的制备方法，所需设备简单，制备工艺简单，成本低，且容错率较高，因此有效降低了Mn基形状记忆合金的制备难度和成本；同时，使得制备得到的合金兼具块体合金的尺寸较大和多孔合金具有相对较大的应变输出的特点，通过调节孔隙率可有效调节合金的磁致应变。



1. 一种多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
  - S1、将Mn粉、Al粉、C粉和造孔剂混合,得到混合粉末;将所述混合粉末与酒精混合,得到均一的固液混合物;
  - S2、将所述固液混合物在保护气氛下进行烧结,然后冷却后去除表面的氧化层,制得所述多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金。
2. 根据权利要求1所述的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述造孔剂为CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。
3. 根据权利要求1所述的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述混合粉末与酒精混合的具体步骤为:将酒精加到所述混合粉末中至恰好没过混合粉末,然后逐滴加入酒精,边滴加边搅拌,形成均一的固液混合物后停止滴加。
4. 根据权利要求1所述的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述烧结采用的坩埚为刚玉舟。
5. 根据权利要求1所述的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述烧结的条件为:从室温匀速升温至1050~1150℃,然后保温烧结240~360min。
6. 根据权利要求1所述的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述保护气氛包括氩气。
7. 根据权利要求1所述的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,其特征在于,所述合金中,Al的含量为22~32wt.%,C的含量为0.5~1.0wt.%。
8. 根据权利要求1所述的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,其特征在于,所述合金的孔隙率为35~52%。
9. 一种多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金,其特征在于,所述合金根据权利要求1所述的制备方法制得;所述合金中,Al的含量为22~32wt.%,C的含量为0.5~1.0wt.%。
10. 根据权利要求9所述的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金,其特征在于,所述合金的孔隙率为35~52%。

## 一种多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及磁致应变形状记忆合金技术领域,具体地,涉及一种多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法。

### 背景技术

[0002] Mn基铁磁性记忆合金同时具有单程/双程记忆效应、磁控记忆效应及良好的阻尼性能而受到关注,但是其应变输出特别是磁控应变量还非常小(<2%),这大大限制了此类合金的工业应用。目前国内外对于锰基多孔合金的研究还非常少,特别是其磁控记忆效应等方面的研究还没有,但是这对于其工业应用非常重要。因为外磁场的变化控制比温度的变化控制具有更强的可控性与机动性,从而可以使材料的运用方式更加灵活,运用领域更加广泛,进而有效弥补很多机械结构方面的不足。

[0003] 目前研究最多的多孔智能合金是Ni-Ti合金,因为其具有明显的应变输出(15%-20%)和较高的人体亲和度在医学,军事等领域有广阔应用前景;但是其造价较高导致难以广泛应用。

[0004] 专利号为CN107470622A“一种通过热变形制备无稀土各向异性Mn-Al-C永磁合金的方法”,其利用熔炼以及放电等离子烧结的方法制备各项异性Mn基三元永磁体合金。但其主要目的在于对铁磁性 $\tau$ 相的保留,而没有考虑磁致应变这方面的性能。另外,在熔炼过程中Al与C容易形成化合物,从而会严重影响合金的物理性能和力学性能;采用等离子体烧结,会给制备带来困难,烧结的均匀性得不到保障,同时会增加材料的制造成本。

### 发明内容

[0005] 为了解决Mn基块体合金形状记忆性能较差,应变输出还不够大且较难以控制的缺陷,本发明的目的是提供一种多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,以提供工艺简单,成分均匀,孔隙率和孔隙结构可控的Mn基铁磁性形状记忆合金的制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0007] 本发明提供一种多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,包括如下步骤:

[0008] S1、将Mn粉、Al粉、C粉和造孔剂混合,得到混合粉末;将所述混合粉末与酒精混合,得到均一的固液混合物;

[0009] S2、将所述固液混合物在保护气氛下进行烧结,然后冷却后去除表面的氧化层,制得所述多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金。

[0010] 优选地,步骤S1中,所述造孔剂为CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。

[0011] 优选地,步骤S1中,所述混合粉末与酒精混合的具体步骤为:将酒精加到所述混合粉末中至恰好没过混合粉末,然后逐滴加入酒精,边滴加边搅拌,形成功均一的固液混合物后停止滴加。多孔Mn-Al-C合金在烧结之前需要加入适量酒精进行形状固定。在混合粉末与酒精混合的步骤中,不可形成大量酒精悬浊液,否则会导致烧结表面疏松;若酒精太少,则会导致整个烧结试样不够致密。

[0012] 更优选地,步骤S1中,酒精的用量为:所述混合粉末与酒精混合的体积比2.5:1~3.5:1。采用该用量比可以使粉末与酒精充分混合且不会形成大量悬浊液。

[0013] 优选地,步骤S2中,所述烧结采用的坩埚为刚玉舟。使用刚玉舟时,将所述固液混合物置于刚玉舟中,所述固液混合物与刚玉舟的左右两侧存在空隙。

[0014] 优选地,步骤S2中,所述烧结的条件为:从室温匀速升温至1050~1150℃,然后保温烧结240~360min。以便各合金成分能通过扩散充分融合在一起,从而烧结形成多孔合金。

[0015] 优选地,步骤S2中,所述保护气氛包括氩气。

[0016] 优选地,所述合金中,A1的含量为22~32wt.%,C的含量为0.5~1.0wt.%。通过合金成分各金属粉末的含量计算得到配料时Mn粉、A1粉和C粉的加入量;在此合金成分内可得到基体为 $\gamma$ 相的Mn基三元多孔合金,同时可避免A1与C形成碳化物。另外,若C含量过高会使合金的粉末化严重,而C含量过低则会不利于金属粉末的烧结啮合,而0.5~1.0wt.%的C含量可以有效使金属粉末的啮合且避免过度的粉末化。

[0017] 优选地,所述合金的孔隙率为35~52%。通过孔隙率计算得到配料时造孔剂CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>的加入量,及孔径的形状和大小通过造孔剂的形状和大小控制。

[0018] 本发明还提供一种多孔Mn-A1-C铁磁性形状记忆合金,所述合金根据上述制备方法制得;所述合金中,A1的含量为22~32wt.%,C的含量为0.5~1.0wt.%。

[0019] 优选地,所述合金的孔隙率为35~52%。

[0020] 在本发明多孔Mn-A1-C铁磁性形状记忆合金的制备方法中,涉及元素粉末混合烧结和造孔剂造孔过程,其中,元素粉末混合烧结过程涉及将元素粉末经配料、混合、加入酒精搅拌及烧结等步骤,该过程具有工艺简单、损耗小、成分控制容易和成分均匀等优点,固相烧结的烧结温度低于所有组分的熔点,液相烧结的烧结温度低于主要组分的熔点,但高于次要组分的熔点。在烧结温度下,原子迁移速度快,金属颗粒之间由机械啮合转变为冶金结合,不同元素颗粒之间进行合金化,最终形成具有一定形状和强度的成分均匀的合金;且随着合金含量的增加,合金的熔点降低,因此烧结温度也要相应降低,随着烧结时间的增加,颗粒间的结合更充分,材料的强度随之增加。

[0021] 本发明中造孔剂造孔过程涉及将造孔剂与金属粉末均匀混合,加入酒精并搅拌,使得造孔剂均匀分布于生坯中。在升温热处理过程中,室温下呈固态的造孔剂有机物依次发生液化和汽化,从生坯中排出,从而在高温烧结前形成多孔生坯,多孔结构在烧结的过程中不会湮灭,而会保留到最终的材料中,且烧结后的多孔材料与压制成型后的密实生坯的几何形状相同,孔隙率可由配料时造孔剂的体积分数控制,孔径的形状和大小由造孔剂的形状和大小控制。

[0022] 本课题组前期研究一种“多孔MnNi反铁磁形状记忆合金的制备方法”(申请号为CN 108359827 A),在其烧结工艺中采用了通过加压的方式来使材料成型,这种方法尽管可得到孔隙率可控的多孔MnNi合金,但对于快速制备较大的多孔合金试样比较困难,且加压烧结工艺复杂,设备要求较高。而本发明将Mn、A1和C合金粉末以及造孔剂尿素粉末混合后充分搅拌,最后加入酒精再次进行搅拌,有效提高了三种合金与造孔剂的相互接触。特别是造孔剂是以分子状态(非颗粒状态)与三种元素相互接触的,这样得到多孔合金的空隙更加均匀,这对于提高多孔合金的制备质量及相关性能是非常有利的,而且制造成本也会降低。而

且,应当注意,在本发明中,酒精的选取是具有创新性的。其一,由于需要控制尿素的加入量来调整所得合金的孔隙率,因此所选试剂应使尿素完全溶于其中从而接触更加完全。实验中优选的尿素加入量可完全溶于滴入的酒精中,而难溶于其他试剂,如蒸馏水中。其二,本发明中酒精的加入不会对合金烧结造成明显的影响。实验中发现若试剂选用甲醇或是丙酮等试剂时,虽然甲醇和丙酮也能够很好的溶解尿素,但是烧结后表面氧化状况较为严重,致使合金内部粉末化严重从而影响其强度和应变输出。其三,本课题组前期研究一种“多孔MnNi反铁磁形状记忆合金的制备方法”(申请号为CN 108359827)其加压方式烧结效果较好且孔隙率可控的优点,但加压烧结工艺复杂,设备要求较高,难以制备较大的多孔合金试样;本课题组发现直接加入酒精混合后烧结,制备的合金孔隙率可控且烧结结果与采用加压方式烧结的结果相当,本发明通过加入酒精较为简易的方式获得了优异效果。其四,酒精价格便宜且多见于市场,因此对本产品的可推广性和实验成本都有很大意义。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果:

[0024] 1、本发明的一种多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,所需设备简单,制备工艺简单,成本低,且容错率较高,因此有效降低了Mn基形状记忆合金的制备难度和成本。

[0025] 2、本发明的一种多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,制备得到的合金兼具块体合金的尺寸较大和多孔合金具有相对较大的应变输出的特点,通过调节孔隙率可有效调节合金的形状记忆性能。由于随着孔隙率的上升,材料的应变输出会呈现上升的趋势,但是材料的形状记忆性能会呈现轻微的下降趋势,因此选择最佳的孔隙率则为本发明的一项重点。

## 附图说明

[0026] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0027] 图1为实施例4制备的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的表面形貌图。

## 具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变化和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0029] 实施例1

[0030] (1)称取10.875g锰粉、4.05g铝粉、0.075g碳粉和0.1g尿素,将四种粉末混合均匀;

[0031] (2)将步骤(1)中所取粉末放入研钵中混合均匀后滴加适量酒精,至酒精恰好没过混合粉末后,改用滴管逐滴加入酒精,并边加边搅拌,使其形成较为均一的固液混合物即停止滴加,不可形成大量酒精悬浊液;

[0032] (3)将步骤(2)得到的固液混合物放入刚玉舟中,其中,固液混合物与刚玉舟的左右两侧保留部分空隙,再一起放入管式电阻炉中,通入氩气进行惰性气氛保护;

[0033] (4)设置管式炉的温度控制程序为:从室温均匀升温至1100℃,保温240min;程序

结束后,待其冷却到室温后将刚玉舟从管式电阻炉中取出,取样并打磨掉表面的氧化膜后,制得合金成分为Mn-27wt.%Al-0.5wt.%C,孔隙率为41%的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金,其中,实际孔隙率采用多孔合金密度与块体合金密度之比得到,多孔合金密度通过测试试样的质量体积比得到,计算中块体材料的密度取为 $4.942\text{g}/\text{cm}^3$ 。本实施制备的多孔Mn-Al-C合金的应变输出为42ppm。

[0034] 实施例2

[0035] (1) 称取10.05g锰粉、4.80g铝粉、0.15g碳粉和0.1尿素,将四种粉末混合均匀;

[0036] (2) 将步骤(1)中所取粉末放入研钵中混合均匀后滴加适量酒精,至酒精恰好没过混合粉末后,改用滴管逐滴加入酒精,并边加边搅拌,使其形成较为均一的固液混合物即停止滴加,不可形成大量酒精悬浊液;

[0037] (3) 将步骤(2)得到的固液混合物放入刚玉舟中,其中,固液混合物与刚玉舟的左右两侧保留部分空隙,再一起放入管式电阻炉中,通入氩气进行惰性气氛保护;

[0038] (4) 设置管式炉的温度控制程序为:从室温均匀升至1150℃,保温300min;程序结束后,待其冷却到室温后将刚玉舟从管式电阻炉中取出,取样并打磨掉表面的氧化膜后,制得合金成分为Mn-32wt.%Al-1.0wt.%C,孔隙率为52%的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金,其中,实际孔隙率采用多孔合金密度与块体合金密度之比得到,多孔合金密度通过测试试样的质量体积比得到,计算中块体材料的密度取为 $4.942\text{g}/\text{cm}^3$ 。本实施制备的多孔Mn-Al-C合金的应变输出可达到90ppm。

[0039] 实施例3

[0040] (1) 称取10.125g锰粉、4.80g铝粉、0.075g碳粉和0.1g尿素,将四种粉末混合均匀;

[0041] (2) 将步骤(1)中所取粉末放入研钵中混合均匀后滴加适量酒精,至酒精恰好没过混合粉末后,改用滴管逐滴加入酒精,并边加边搅拌,使其形成较为均一的固液混合物即停止滴加,不可形成大量酒精悬浊液;

[0042] (3) 将步骤(2)得到的固液混合物放入刚玉舟中,其中,固液混合物与刚玉舟的左右两侧保留部分空隙,再一起放入管式电阻炉中,通入氩气进行惰性气氛保护;

[0043] (4) 设置管式炉的温度控制程序为:从室温均匀升至1050℃,保温360min;程序结束后,待其冷却到室温后将刚玉舟从管式电阻炉中取出,取样并打磨掉表面的氧化膜后,制得合金成分为Mn-32wt.%Al-0.5wt.%C,孔隙率为51%的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金,其中,实际孔隙率采用多孔合金密度与块体合金密度之比得到,多孔合金密度通过测试试样的质量体积比得到,计算中块体材料的密度取为 $4.942\text{g}/\text{cm}^3$ 。本实施制备的多孔Mn-Al-C合金的应变输出可达到78ppm。

[0044] 实施例4

[0045] (1) 称取11.588g锰粉、3.3g铝粉、0.112g碳粉和0.1g尿素,将四种粉末混合均匀;

[0046] (2) 将步骤(1)中所取粉末放入研钵中混合均匀后滴加适量酒精,至酒精恰好没过混合粉末后,改用滴管逐滴加入酒精,并边加边搅拌,使其形成较为均一的固液混合物即停止滴加,不可形成大量酒精悬浊液;

[0047] (3) 将步骤(2)得到的固液混合物放入刚玉舟中,其中,固液混合物与刚玉舟的左右两侧保留部分空隙,再一起放入管式电阻炉中,通入氩气进行惰性气氛保护;

[0048] (4) 设置管式炉的温度控制程序为:从室温均匀升至1150℃,保温360min;程序结

束后,待其冷却到室温后将刚玉舟从管式电阻炉中取出,取样并打磨掉表面的氧化膜后,制得合金成分为Mn-22wt.%Al-0.75wt.%C,孔隙率为47%的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金,其中,实际孔隙率采用多孔合金密度与块体合金密度之比得到,多孔合金密度通过测试试样的质量体积比得到,计算中块体材料的密度取为 $4.942\text{g}/\text{cm}^3$ 。本实施制备的多孔Mn-Al-C合金的应变输出约为70ppm。

[0049] 图1为实施例4制备的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的表面形貌图。

[0050] 实施例5

[0051] (1) 称取10.838g锰粉、4.05g铝粉、0.112g碳粉和0.1g尿素,将四种粉末混合均匀;

[0052] (2) 将步骤(1)中所取粉末放入研钵中混合均匀后滴加适量酒精,至酒精恰好没过混合粉末后,改用滴管逐滴加入酒精,并边加边搅拌,使其形成较为均一的固液混合物即停止滴加,不可形成大量酒精悬浊液;

[0053] (3) 将步骤(2)得到的固液混合物放入刚玉舟中,其中,固液混合物与刚玉舟的左右两侧保留部分空隙,再一起放入管式电阻炉中,通入氩气进行惰性气氛保护;

[0054] (4) 设置管式炉的温度控制程序为:从室温均匀升至1150℃,保温360min;程序结束后,待其冷却到室温后将刚玉舟从管式电阻炉中取出,取样并打磨掉表面的氧化膜后,制得合金成分为Mn-27wt.%Al-0.75wt.%C,孔隙率为35%的多孔Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金,其中,实际孔隙率采用多孔合金密度与块体合金密度之比得到,多孔合金密度通过测试试样的质量体积比得到,计算中块体材料的密度取为 $4.942\text{g}/\text{cm}^3$ 。本实施制备的多孔Mn-Al-C合金的应变输出约为50ppm。

[0055] 对比例1

[0056] 本对比例提供了一种Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,具体步骤与实施例1基本一致,不同之处仅在于:本对比例中不加入酒精,即直接将步骤(1)得到的混合粉末放入刚玉舟中进行烧结。

[0057] 本对比例制得Mn-Al-C合金成分为Mn-27wt.%Al-0.5wt.%C,孔隙率为25%,应变输出为30ppm。

[0058] 对比例2

[0059] 本对比例提供了一种Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,具体步骤与实施例1基本一致,不同之处仅在于:本对比例的步骤(2)中采用丙酮代替酒精。

[0060] 本对比例制得Mn-Al-C合金成分为Mn-27wt.%Al-0.5wt.%C,孔隙率为30%,应变输出为34ppm。

[0061] 对比例3

[0062] 本对比例提供了一种Mn-Al-C铁磁性形状记忆合金的制备方法,具体步骤与实施例3基本一致,不同之处仅在于:本对比例的步骤(1)中,称取9.036g锰粉、5.889g铝粉、0.075g碳粉和0.1g尿素。

[0063] 本对比例制得Mn-Al-C合金成分为Mn-39wt.%Al-0.5wt.%C,孔隙率为32%,应变输出性能为38ppm。

[0064] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变化或修改,这并不影响本发明的实质内容。在不冲突的情况下,本申请的实施例和实施例中的特征可以任意相

互组合。

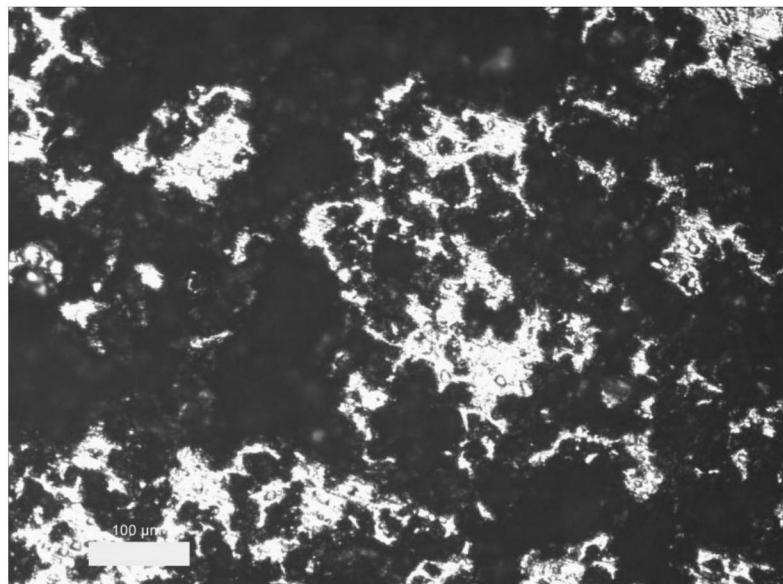


图1